

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 655 565

(21) N° d'enregistrement national : 90 06130

(51) Int Cl⁵ : B 01 D 53/36; C 01 B 21/20; B 01 J 29/10, 29/12,
29/14, 29/16

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.05.90.

(30) Priorité : 08.12.89 JP 31922889.

(71) Demandeur(s) : INSTITUTE OF RESEARCH AND
INNOVATION — JP.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 14.06.91 Bulletin 91/24.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : Takaaki Tamura, Mikio Kumagai et
Akimichi Katsuta.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Malemont.

(54) Procédé pour éliminer les oxydes d'azote de gaz d'échappement.

(57) On décrit un procédé pour éliminer les oxydes d'azote
de gaz d'échappement contenant de l'oxygène et de l'humidité, qui comprend l'opération consistant à amener les
gaz d'échappement en contact avec des catalyseurs de zéolites hydrogénées ou des catalyseurs de zéolites hydrogénées imprégnées par une ou plusieurs sortes de métaux
choisis dans le groupe constitué par le cuivre, le zinc, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le rhodium, le palladium, le platine et le molybdène, en
présence de composés organiques. La zéolite doit être une zéolite ayant un rapport silice/alumine de 5 ou au-dessus. La zéolite peut être n'importe laquelle parmi les zéolites de type Y, les zéolites de type L, les zéolites de type à cristaux mixtes offrétiteéronite, les zéolites de type ferriérite, les zéolites de type mordénite, les zéolites de type clinoptilolite, et les zéolites de type ZSM-5.

FR 2 655 565 - A1



La présente invention porte sur un procédé de traitement des gaz d'échappement, en particulier de ceux évacués par les moteurs Diesel, les moteurs à gaz ou les turbines à gaz, qui contiennent de l'oxygène en excès et de l'humidité, ainsi que des oxydes d'azote (désignés ci-après par l'abréviation NO_x). Le procédé consiste à amener les gaz d'échappement en contact avec un catalyseur de zéolite en présence de composés organiques, ce qui permet de convertir les NO_x des gaz d'échappement en azote gazeux inoffensif.

Dans la pratique, il existe plusieurs procédés pour éliminer les NO_x des gaz d'échappement. Par exemple, le procédé de réduction sélective est appliqué aux gaz d'échappement provenant de chaudières, lequel emploie le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ et l'ammoniac gazeux comme agent réducteur. Le procédé appliqué aux gaz d'échappement de moteurs à essence consiste à contrôler le rapport air-combustible (par conséquent, la concentration en oxygène) et à éliminer les NO_x , le monoxyde de carbone et les hydrocarbures, tous en même temps par l'utilisation d'un catalyseur ternaire. (Voir Funahiki et Yamada, "Catalyseurs pour les Gaz d'Echappement d'Automobiles - Catalysts for Automotive Exhaust Gas", Préimprimés de la Rencontre pour l'Etude Fondamentale Théorique de Catalyseurs Pratiques - Preprints of the Meeting for Theoretical Fundamental Study of Practical Catalysts, Catalysis Society of Japan, pages 15-20, 1989). Le premier procédé a l'avantage d'être efficace pour les gaz d'échappement contenant de l'oxygène en excès, mais il a également l'inconvénient de nécessiter de l'ammoniac gazeux comme agent réducteur. Par conséquent, il est utile pour des applications spéciales mais non pour les utilisations générales. En particulier, il peut difficilement être appliqué à des automobiles équipées d'un moteur Diesel du type à allumage par compression et à des chaudières

stationnaires de petite ou moyenne capacité. Le second procédé utilisant le catalyseur ternaire n'est pas efficace pour les gaz d'échappement contenant de l'oxygène en excès et, par conséquent, il n'est pas d'utilisation pratique 5 pour les gaz d'échappement de moteurs Diesel.

La présente invention a pour objectif de proposer un procédé pour éliminer les NO_x d'une manière efficace, qui peut être appliquée à des gaz d'échappement contenant de l'oxygène en excès sans qu'il ne soit 10 nécessaire d'utiliser de l'ammoniac.

Cet objectif est atteint par l'utilisation, comme catalyseur, de zéolites hydrogénées telles quelles ou de catalyseurs de zéolites hydrogénées imprégnées par une ou plusieurs sortes de métaux choisis dans le groupe 15 constitué par le cuivre, le zinc, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le rhodium, le palladium, le platine et le molybdène, en présence de composés organiques. Ainsi, conformément à la présente invention, il est possible d'éliminer de façon sélective 20 les oxydes d'azote de gaz d'échappement contenant de l'oxygène en excès.

Conformément à la présente invention, les zéolites hydrogénées sont utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseur. L'hydrogénéation de la zéolite est 25 effectuée soit par un procédé direct, soit par un procédé indirect. Le premier procédé met en jeu les étapes de lavage répété de la zéolite avec des acides minéraux, et d'échange de cations de la zéolite par des ions hydrogène. Le second procédé met en jeu les étapes de lavage répété de 30 la zéolite avec de l'eau contenant des ions ammonium, le remplacement de cations de la zéolite par des ions ammonium, et la calcination de la zéolite, provoquant ainsi la volatilisation de l'ammoniac. Les deux procédés peuvent être utilisés pour la présente invention.

35 L'une des caractéristiques les plus importantes de la présente invention est l'utilisation de zéolites hydrogénées. Une zéolite sans hydrogénéation élimine très

peu les NO_x comme démontré à l'Exemple 1 et à l'Exemple Comparatif 1 qui suivent. Il n'y a pas de limitations en ce qui concerne les espèces de zéolites à utiliser dans la présente invention ; ce peut être soit une zéolite 5 synthétique, soit une zéolite que l'on trouve dans la nature, pour autant qu'elle soit hydrogénée.

Il est bien connu que la résistance aux acides d'une zéolite dépend du rapport silice/alumine qui indique la composition chimique de la zéolite, et que plus le 10 rapport silice/alumine est petit, plus la résistance aux acides est faible. Il est également connu que les zéolites hydrogénées sont hydrophobes et ont des propriétés d'acides solides, dont la force dépend également du rapport silice/alumine. (Voir *Course of Catalysts*, vol. 10, établi 15 par la *Catalysis Society of Japan*, publié par *Kodansha*, 1986). Ces faits peuvent suggérer que l'activité de catalyseurs supportés sur des zéolites variera fortement en fonction du rapport silice/alumine. Les présents inventeurs ont découvert à partir de nombreuses expériences 20 réalisées sur une diversité de zéolites que des catalyseurs désirés dans la présente invention sont obtenus par hydrogénéation de zéolites ayant un rapport silice/alumine supérieur à environ 5, comme démontré dans les Exemples 1 et 2 qui suivent. De plus, des catalyseurs plus actifs 25 sont obtenus par hydrogénéation de zéolites ayant un rapport silice/alumine supérieur à environ 10, comme démontré dans les mêmes exemples.

Conformément à la présente invention, le catalyseur de zéolite hydrogéné peut être préparé par 30 hydrogénéation d'une zéolite synthétique (telle qu'une zéolite de type Y, une zéolite de type L, une zéolite de type à cristaux mixtes offrétite-érionite, une zéolite de type ferriérite, une zéolite de type mordénite, et une zéolite de type ZSM-5) ou d'une zéolite naturelle (telle 35 qu'une zéolite de type mordénite et une zéolite de type clinoptilolite), comme représenté dans les Exemples. Elles sont données à titre illustratif mais non limitatif.

Conformément à la présente invention, le catalyseur est utilisé en présence de composés organiques comme agent réducteur. Les composés organiques comprennent des hydrocarbures, tels que le méthane, l'éthane, le 5 propane, le butane et le fuel-oil, ainsi que des alcools, des cétones et des éthers. En d'autres termes, le procédé de la présente invention permet un choix bien plus large d'agents réducteurs que le procédé de réduction sélective classique qui a recours à l'ammoniac comme agent réducteur.

10 L'imprégnation de la zéolite par des éléments métalliques peut être accomplie par une agitation de la zéolite hydrogénée (préparée comme mentionné ci-dessus) dans une solution aqueuse de sels d'éléments métalliques désirés, suivie par une séparation de la solution, et un 15 séchage et une calcination de la zéolite traitée. (Ce procédé sera désigné comme étant le premier procédé d'imprégnation). En variante, l'imprégnation peut être accomplie par une mise en contact de la zéolite avec une solution aqueuse de sels d'éléments métalliques désirés, 20 puis avec de l'eau contenant des ions ammonium, et enfin par un chauffage de la zéolite traitée en vue de la volatilisation de l'ammoniac. (Ce procédé sera désigné comme étant le deuxième procédé d'imprégnation). On peut effectuer le deuxième procédé en inversant l'ordre de la 25 mise en contact. (Ce procédé sera désigné comme étant le troisième procédé d'imprégnation).

Dans les Exemples expliqués ci-après, on a effectué des expériences en utilisant des zéolites synthétiques de la série TSM, fabriquées par Toso Co., Ltd., qui 30 comprennent des zéolites de type Y, de type L, de type à cristaux mixtes offrétite-érionite, de type ferriérite, de type mordénite, et de type ZSM-5. Ces zéolites ont été hydrogénées par immersion dans de l'acide chlorhydrique 4N à 100°C pendant 4 heures, puis rinçage parfait et séchage. 35 On a également effectué des expériences à l'aide de zéolites naturelles, qui comprennent un tuf contenant de la mordénite (d'Akita Prefecture) et un tuf contenant de la

clinoptilolite (de Fukushima Prefecture). Les zéolites naturelles ont été hydrogénées par lavage répété avec de l'acide chlorhydrique chauffé (2 moles/l) pendant 40 heures.

5 L'activité catalytique des zéolites hydrogénées, avec ou sans éléments métalliques supportés sur elles, a été testée de la manière suivante. La poudre de la zéolite hydrogénée a été moulée sous pression, puis broyée et tamisée pour recueillir des particules ayant des 10 diamètres compris entre 1,68 mm et 841 μm (10 - 20 mesh). L'échantillon (5 cm^3) a été introduit dans un tube de réaction en acier inoxydable de 10 mm de diamètre interne. A travers ce tube de réaction, on a fait passer un gaz d'échappement simulé, composé de 0,15 % en volume de NO_x , 15 10 % en volume d'oxygène, et 7,3 % en volume d'humidité, le complément étant de l'argon. Comme composé organique en tant qu'agent réducteur, du propane a été ajouté dans ce gaz d'échappement en une quantité équivalente à 4-5 fois la concentration de NO_x (en rapport molaire). Les concentrations de NO_x dans les gaz ont été mesurées par la méthode de chimiluminescence. Le pourcentage de NO_x éliminé a été 20 calculé conformément à la formule ci-après :

$$25 \quad 100 \text{ (}\%) \text{ - } \frac{\text{A}}{\text{B}}$$

où :

- A = concentration de NO_x dans le gaz évacué de la couche de catalyseur ;
- B = concentration de NO_x dans le gaz pénétrant dans 30 la couche de catalyseur.

Cette invention sera plus clairement comprise avec référence aux Exemples et Exemples Comparatifs suivants.

Exemple 1 (Elimination de NO_x par des catalyseurs de zéolites hydrogénées)

On a effectué des expériences sur l'élimination de NO_x par une diversité de catalyseurs de zéolites hydrogénées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. Dans ces expériences, la température du réacteur a été maintenue à 400°C , et la vitesse d'écoulement du gaz d'échappement simulé était de 210 ml par minute (équivalent à la vitesse spatiale de 2500 h^{-1}). Les données du Tableau 1 permettent de souligner que les pourcentages de NO_x éliminés sont égaux à zéro dans les cas des zéolites ayant des rapports silice/alumine inférieurs à 10, et que les pourcentages de NO_x éliminés sont supérieurs à 30% dans les cas des zéolites ayant des rapports silice/alumine supérieurs à 12. Les résultats indiquent que les zéolites hydrogénées elles-mêmes peuvent éliminer les NO_x du gaz d'échappement contenant de l'oxygène en excès, pour autant que les zéolites aient des rapports silice/alumine supérieurs à environ 10 et que le gaz d'échappement soit additionné d'un composé organique comme agent réducteur.

Tableau 1

	Type de zéolite	Rapport silice/ alumine	Pourcentage de NO _x éliminé (%)
5	Type Y	5,9	0
10	Type L	6,2	0
	Type cristaux mixtes offrétite-érionite	7,4	0
15	Type mordénite	10,2	1
	Type ferriérite	12,2	34,0
	Type mordénite	14,9	35,0
20	Type ferriérite	20,5	41,0
	Type ZSM-5	40,0	40,0

Exemple 2 (Elimination de NO_x par des catalyseurs de
25 zéolites hydrogénées imprégnées par des métaux)

On a effectué des expériences de la même manière qu'à l'Exemple 1, en utilisant une diversité de catalyseurs imprégnés par un ou plusieurs des métaux choisis parmi le nickel, le cuivre, la manganèse, le 30 chrome, le cobalt, le zinc, le fer, et le vanadium. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2. Les données du Tableau 2 permettent de souligner que les zéolites hydrogénées deviennent plus actives lorsqu'elles sont imprégnées par des éléments métalliques. Le pourcentage de 35 NO_x éliminé est supérieur à 20% même lorsque le rapport

silice/alumine est inférieur à 10 (excepté dans le cas du catalyseur au zinc). Et le pourcentage de NO_x éliminé est supérieur à 60% si le rapport silice/alumine est supérieur à 10 (excepté dans le cas du catalyseur au zinc). Ainsi,
5 le pourcentage de NO_x éliminé est fortement accru lorsque les zéolites hydrogénées sont imprégnées par des éléments métalliques.

Tableau 2

5	Elément métallique supporté	Type de support *	Rapport silice/ alumine	Pourcentage de NO _x éliminé (%)	Conversion en azote gazeux (%)
10	Cuivre	A	5,9	100	100
		B	12,2	100	99
		C	14,9	100	100
		D	40,0	100	100
15	Vanadium	A	5,9	33,6	100
		B	12,2	86,8	100
		C	14,9	84,5	99
		D	40,0	86,2	99
20	Chrome	A	5,9	29,7	97
		B	12,2	46,7	99
		C	14,9	42,7	99
		D	40,0	49,3	100
25	Manganèse	A	5,9	81,1	100
		B	12,2	97,9	100
		C	14,9	89,2	99
		D	40,0	99,1	100
30	Cobalt	A	5,9	20,7	98
		B	12,2	77,3	100
		C	14,9	88,4	97
		D	40,0	89,8	99
35	Nickel	A	5,9	66,2	100
		B	12,2	99,8	100
		C	14,9	87,8	100
		D	40,0	99,9	100
40	Zinc	A	5,9	13,7	97
		B	12,2	23,5	96
		C	14,9	22,3	95
		D	40,0	23,0	98
45	Fer	A	5,9	25,4	92
		B	12,2	66,5	100
		C	14,9	65,7	100
		D	40,0	68,3	97

* A : type Y, B : type ferriérite, C : type mordénite
 D : type ZSM-5

Exemple 3 (Effet de la vitesse spatiale sur l'élimination de NO_x par des catalyseurs de zéolites imprégnées par des métaux)

On a effectué des expériences analogues à 5 celles de l'Exemple 2 en utilisant des catalyseurs au cuivre et des catalyseurs au cuivre-nickel pour examiner l'effet de la vitesse spatiale sur l'élimination de NO_x . Il n'a pas été ajouté de vapeur d'eau au gaz d'échappement simulé dans ces expériences. Les résultats sont présentés 10 dans le Tableau 3. On note que les catalyseurs de zéolites ayant un rapport silice/alumine inférieur à 10 atteignent un pourcentage de NO_x éliminé qui est supérieur à 50% même lorsque la vitesse spatiale est accrue de huit fois (jusqu'à $20\ 000\ \text{h}^{-1}$). Dans le cas des catalyseurs de 15 zéolites ayant des rapports silice/alumine supérieurs à 10, le pourcentage de NO_x éliminé est supérieur à 90% à la même vitesse spatiale.

Tableau 3

	Elément métallique supporté	Zéolite (rapport silice/alumine)	Vitesse spatiale (h ⁻¹)	Pourcentage de NO _x éliminé (%)	Conversion en azote gazeux (%)
Cuivre	Type Y (5,9)				
			5000	100	100
			10000	96,2	100
			15000	64,5	99
	Type ferriérite (12,2)		20000	51,6	98
			5000	100	100
			10000	100	100
			15000	100	100
	Type mordénite (14,9)		20000	96,4	99
			5000	100	100
			10000	100	100
			15000	98,6	97
			20000	87,3	98
	Type ZSM-5 (40,0)		5000	100	100
			10000	100	100
			15000	100	98
			20000	97,6	99
Cuivre-nickel	Type Y (5,9)				
			5000	100	96
			10000	100	100
			15000	92,5	100
	Type ferriérite (12,2)		20000	63,2	98
			5000	100	100
			10000	100	97
			15000	100	99
	Type mordénite (14,9)		20000	93,2	100
			5000	100	100
			10000	100	96
			15000	100	100
			20000	98,8	99
	Type ZSM-5 (40,0)		5000	100	100
			10000	100	100
			15000	100	95
			20000	99,1	97

Exemple 4 (Identification des produits de réaction)

Le gaz d'échappement traité par les présents catalyseurs peut contenir de l'oxyde nitreux (N_2O) et de l'acide nitrique, ainsi que de l'azote gazeux. Pour 5 identifier ces composés, on a analysé le gaz d'échappement traité. Etant donné que le gaz d'échappement simulé ne contient pas d'azote gazeux, il est possible de calculer la conversion de NO_x en azote à partir de la quantité d'azote produite. Le dosage de l'azote et de l'oxyde nitreux a été 10 effectué par chromatographie en phase gazeuse. Le dosage de l'acide nitrique a été effectué par titration par un alcali du condensat récupéré à partir du gaz traité par refroidissement par de la glace. On a trouvé que les 15 quantités d'oxyde nitreux et d'acide nitrique étaient plus petites que la limite de détection.

Dans les Tableaux 2 et 3, la conversion de NO_x en azote gazeux est exprimée en pourcentage calculé en supposant que 2 moles de NO_x éliminé donnent naissance à 1 mole d'azote gazeux. On note que les catalyseurs 20 imprégnés par des métaux de la présente invention convertissent presque complètement NO_x en azote gazeux.

Exemple 5 (Dénitration par la mordénite naturelle)

On effectué des expériences de dénitration en utilisant des catalyseurs imprégnés par des métaux préparés 25 à partir de mordénite naturelle (d'Akita Prefecture) traitée par hydrogénéation directe. L'imprégnation par les métaux a été accomplie par le premier procédé mentionné ci-dessus. L'hydrogénéation directe a été effectuée par un lavage répété de la mordénite naturelle avec de l'acide 30 chlorhydrique 2N à 100°C pendant 40 heures. Les métaux imprégnés sur les catalyseurs ont été préparés pour la plupart à partir de nitrates (excepté le chlorure de palladium, le chlorure de rhodium, l'acide chloro-

platinique, le métavanadate d'ammonium et le molybdate d'ammonium). Pour l'imprégnation par un métal, le catalyseur a été plongé dans la solution aqueuse (1 mole/l) d'un volume de trois fois celui du catalyseur, à 90°C

5 pendant 2 heures.

Les conditions des expériences étaient les suivantes : On a préparé le lit de catalyseur en remplissant une colonne, de 2 cm de diamètre interne et de 16 cm de hauteur, de particules de catalyseur ayant une 10 dimension de 1,68 mm - 841 μm (10 - 20 mesh). On a fait passer le gaz d'échappement simulé à une vitesse d'écoulement de 1 litre par minute. Le gaz d'échappement simulé était composé de N_2 (80% en volume), d' O_2 (10% en volume), de CO_2 (10% en volume), de NO (0,17 % en volume), et 15 d'humidité produite par l'injection dans le gaz de 4 g d'eau par heure. Le gaz a été préchauffé à la température de réaction et additionné d'un composé organique comme agent réducteur.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. 20 Le propane utilisé comme agent réducteur est un produit commercial de qualité pour combustible, composé de 92% de propane, 8% d'éthane, et 0,1% d'isobutane. Le gas-oil est un produit commercial pour voitures Diesel. Les autres composés organiques sont des réactifs commerciaux.

Tableau 4

5	Elément supporté	Tempéra-ture de réaction (°C)	Nom de l'agent réducteur	Quantité ajoutée (mg/min.)	Taux de déni-tration (%)	Remarques
10	Aucun	430	Aucun	0	8	
	Aucun	430	Propane	3,8	55	
	Aucun	430	Gas-oil	4,3	47	
	Aucun	350	Gas-oil	4,3	45	
	Aucun	430	Gas-oil	4,3	47	
	Aucun	500	Gas-oil	4,3	41	
15	Aucun	430	Ethanol	6,0	57	
	Aucun	430	Ethylène	4,0	50	
	Aucun	430	Acétone	5,0	47	
	Aucun	430	n-C ₁₀ H ₂₂	7,0	55	
	Aucun	430	Ether	5,0	47	
20	Aucun	430	Isobutane	4,0	50	
	Cuivre	400	Aucun	0	8	
	Cuivre	500	Aucun	0	6	
	Cuivre	600	Aucun	0	3	
	Cuivre	400	Propane	3,8	34	
	Cuivre	500	Propane	3,8	36	
25	Cuivre	500	Propane	3,8	36	O ₂ = 5%
	Cuivre	600	Propane	3,8	38	
	Cuivre	600	Propane	8,0	61	
	Cuivre	600	Propane	11,4	74	
30	Cuivre	500	Ethanol	6,0	40	
	Cuivre	500	n-C ₁₀ H ₂₂	7,0	50	
	Cuivre	500	Ether	5,0	45	
	Cuivre	500	Acétone	5,0	48	
	Chrome	430	Aucun	0	15	
	Chrome	430	Propane	3,8	52	
35	Nickel	430	Aucun	0	63	
	Nickel	430	Propane	3,8	83	
	Nickel	430	Gas-oil	4,3	50	
	Nickel	430	n-C ₁₀ H ₂₂	5,0	75	
	Nickel	430	Ethanol	5,0	60	
40	Fer	430	Aucun	0	7	
	Fer	430	Propane	3,8	62	
	Cobalt	430	Aucun	0	27	

Tableau 4 (suite)

5	Elément supporté	Tempéra-ture de réaction (°C)	Nom de l'agent réducteur	Quantité ajoutée (mg/min.)	Taux de déni-tration (%)	Remarques
10	Cobalt	430	Propane	3,8	68	
	Cobalt	430	Gas-oil	4,3	50	
	Cobalt	430	Ethanol	5,0	70	
15	Palladium	400	Aucun	0	18	
	Palladium	500	Aucun	0	18	
	Palladium	430	Aucun	0	10	
	Palladium	430	Propane	3,8	55	
20	Palladium	430	Propane	3,8	67	
	Manganèse	430	Aucun	0	10	
	Manganèse	430	Propane	3,8	75	
	Manganèse	430	Propane	3,8	78	
	Manganèse	430	Gas-oil	4,3	50	
25	Manganèse	430	n-C ₆ H ₁₄	6,0	65	
	Manganèse	430	n-C ₁₀ H ₂₂	7,0	60	
	Manganèse	430	Ethanol	6,0	58	
	Manganèse	430	Ethylène	4,0	70	
	Manganèse	430	Acétone	5,0	65	
30	Manganèse	430	n-Butane	4,0	70	$O_2 = 5\%$
	Manganèse	430	Isobutane	4,0	70	
	Molybdène	430	Aucun	0	10	
	Molybdène	430	Propane	3,8	51	
	Molybdène	430	Gas-oil	4,3	45	
35	Rhodium	430	Aucun	0	15	
	Rhodium	430	Propane	3,8	51	
	Rhodium	430	Gas-oil	4,3	40	
	Platine	430	Aucun	0	10	
	Platine	430	Propane	3,8	55	
40	Platine	430	Gas-oil	4,3	46	
	Binaire V-Mn	300	Aucun	0	15	
	Binaire V-Mn	400	Aucun	0	11	
	Binaire V-Mn	300	Propane	3,8	27	
	Binaire V-Mn	400	Propane	3,8	89	
	Binaire V-Mn	400	Propane	7,3	95	

Tableau 4 (suite)

5	Elément supporté	Tempéra-ture de réaction (°C)	Nom de l'agent réducteur	Quantité ajoutée (mg/min.)	Taux de déni-tration (%)	Remarques
10	Binaire V-Mn	500	Propane	3,8	85	
	Binaire V-Mn	400	Gas-oil	4,3	60	
	Binaire Cr-Mn	430	Propane	3,8	44	
	Binaire V-Ni	430	Aucun	0	9	
	Binaire V-Ni	430	Propane	3,8	62	
	Binaire Cr-Ni	430	Aucun	0	16	
	Binaire Cr-Ni	430	Propane	3,8	46	
15	Binaire Cr-Ni	430	Gas-oil	4,3	33	
	Binaire Cr-Cu	300	Aucun	0	0	
	Binaire Cr-Cu	400	Aucun	0	16	
	Binaire Cr-Cu	250	Propane	3,8	4	
	Binaire Cr-Cu	300	Propane	3,8	10	
20	Binaire Cr-Cu	430	Propane	3,8	27	
	Binaire Cr-Cu	300	Gas-oil	4,3	27	
	Binaire Cr-Cu	320	Gas-oil	4,3	36	
	Binaire Cr-Cu	430	Gas-oil	4,3	27	
	Binaire Cr-V	300	Aucun	0	7	
25	Binaire Cr-V	330	Aucun	0	8	
	Binaire Cr-V	360	Aucun	0	25	
	Binaire Cr-V	300	Propane	3,8	36	
	Binaire Cr-V	330	Propane	3,8	61	
	Binaire Cr-V	360	Propane	3,8	63	
30	Binaire Cr-V	300	Gas-oil	4,3	27	
	Binaire Cr-V	360	Gas-oil	4,3	22	
	Binaire Cr-Fe	300	Aucun	0	7	
	Binaire Cr-Fe	330	Aucun	0	14	
	Binaire Cr-Fe	360	Aucun	0	6	
35	Binaire Cr-Fe	380	Aucun	0	6	
	Binaire Cr-Fe	430	Aucun	0	4	
	Binaire Cr-Fe	300	Propane	3,8	58	
	Binaire Cr-Fe	330	Propane	3,8	78	
	Binaire Cr-Fe	380	Propane	3,8	58	
40	Binaire Cr-Fe	430	Propane	3,8	46	
	Binaire Cr-Fe	300	Gas-oil	4,3	52	
	Binaire Cr-Fe	330	Gas-oil	4,3	55	
	Binaire Cr-Fe	380	Gas-oil	4,3	33	
45	Binaire Cr-Fe	430	n-C ₁₀ H ₂₂	5,0	78	

Exemple 6 (Dénitration par la clinoptilolite naturelle)

On a effectué des expériences analogues à l'Exemple 5, excepté que les catalyseurs ont été préparés à partir de clinoptilolite (de Fukushima Prefecture). Les 5 résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5

	Elément supporté	Tempéra-ture de réaction (°C)	Nom de l'agent réducteur	Quantité ajoutée (mg/min.)	Taux de déni-tration (%)	Remarques
10						
15	Aucun	430	Propane	3,8	40	
	Aucun	430	Gas-oil	4,3	40	
	Aucun	430	n-C ₁₀ H ₂₂	7,0	50	
	Aucun	430	Ethanol	6,0	54	
	Aucun	430	Ether	5,0	43	
	Aucun	430	Isobutane	4,0	40	
20	Fer	430	Aucun	0	10	
	Fer	430	Propane	3,8	40	
	Fer	430	Gas-oil	4,3	30	
	Chrome	430	Aucun	0	10	
	Chrome	430	Propane	3,8	44	
	Chrome	350	Gas-oil	4,3	43	
25	Chrome	430	Gas-oil	4,3	50	
	Chrome	520	Gas-oil	4,3	40	
	Manganèse	430	Aucun	0	8	
	Manganèse	430	Propane	3,8	67	
	Manganèse	430	Ethanol	6,0	60	
30	Manganèse	430	Gas-oil	4,3	45	
	Manganèse	430	n-C ₁₀ H ₂₂	7,0	50	
	Nickel	430	Aucun	0	51	
	Nickel	430	Propane	3,8	70	
	Nickel	430	Gas-oil	4,3	45	
35	Binaire Cr-Fe	430	Aucun	0	10	
	Binaire Cr-Fe	330	Propane	3,8	65	
	Binaire Cr-Fe	430	Propane	3,8	40	
	Binaire Cr-Fe	330	Gas-oil	4,3	47	
40	Binaire Cr-Fe	380	Gas-oil	4,3	40	

Exemple 7 (Dénitration par des catalyseurs hydrogénés par le procédé indirect)

Dans cet exemple, on a utilisé la même matière première et le même procédé d'imprégnation qu'à l'Exemple 5, excepté que l'hydrogénéation a été effectuée par le procédé indirect de la manière suivante. Des roches de mordénite naturelle ont été broyées, et la poudre résultante a été plongée dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium (2 moles/l) à 90°C pendant 2 heures. La poudre a ensuite été chauffée à 600°C pour provoquer la volatilisation de l'ammoniac. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Exemple 8 (Effet du deuxième procédé d'imprégnation)

Le catalyseur a été préparé à partir de mordénite naturelle comme à l'Exemple 5. La zéolite a été amenée à supporter un élément métallique désiré, puis elle a été hydrogénée par l'échange des ions ammonium conformément au deuxième procédé d'imprégnation mentionné ci-dessus. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Exemple 9 (Effet du troisième procédé d'imprégnation)

Le catalyseur a été préparé à partir de la même zéolite qu'à l'Exemple 5. La zéolite a été amenée à supporter un élément métallique désiré conformément au troisième procédé d'imprégnation mentionné ci-dessus. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6

Exemple n°	Elément supporté	Tempéra- ture de réaction (°C)	Nom de l'agent réducteur	Quantité ajoutée (mg/min.)	Taux de déni- tration (%)
7	Aucun	430	Aucun	0	0
7	Aucun	430	Propane	3,8	59
7	Aucun	430	Gas-oil	4,3	32
7	Manganèse	430	Aucun	0	3
7	Manganèse	430	Propane	3,8	69
7	Manganèse	430	Gas-oil	4,3	55
7	Fer	430	Propane	3,8	40
7	Cuivre	430	Propane	3,8	35
8	Manganèse	430	Aucun	0	10
8	Manganèse	430	Propane	3,8	67
8	Manganèse	430	Gas-oil	4,3	35
9	Manganèse	430	Propane	3,8	86
9	Nickel	430	Aucun	0	5
9	Nickel	430	Propane	3,8	59

25 Exemple Comparatif 1 (Elimination de NO_x par des zéolites non-hydrogénées).

On a effectué des expériences dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 1, excepté que la zéolite n'a pas été hydrogénée. Les résultats sont présentés dans le 30 Tableau 7. On note que très peu de NO_x seulement a été éliminé.

Exemple Comparatif 2 (Elimination de NO_x par des catalyseurs de zéolites hydrogénées en l'absence de composés organiques)

35 On a effectué des expériences dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 1, excepté qu'il n'a pas été

ajouté de composé organique comme agent réducteur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7. On note que très peu de NO_x seulement a été éliminé.

5 Exemple Comparatif 3 (Elimination de NO_x par des catalyseurs de zéolites hydrogénées imprégnées par des métaux en l'absence de composés organiques)

10 On a effectué des expériences en utilisant des catalyseurs imprégnés par des métaux, dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 2, excepté qu'il n'a pas été ajouté de composé organique comme agent réducteur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7. On note que le pourcentage de NO_x éliminé était inférieur à 10%.

Tableau 7

		Elimination de NO_x (%)			
15	Zéolite	Rapport silice/ alumine	Exemple Comparatif 1	Exemple Comparatif 2	Exemple Comparatif 3
20	A	5,9	0	0	3
25	B	12,2	1	7	0
	C	14,9	0	0	4
	D	40,0	2	5	9

30 Désignation des zéolites :

- A : Zéolite de type Y
- B : Zéolite de type ferriérite
- C : Zéolite de type mordénite
- D : Zéolite de type ZSM-5

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour éliminer les oxydes d'azote de gaz d'échappement contenant de l'oxygène et de l'humidité, caractérisé par le fait qu'il comprend l'opération

5 consistant à amener les gaz d'échappement en contact avec un catalyseur de zéolite hydrogénée ou un catalyseur de zéolite hydrogénée imprégnée par une ou plusieurs sortes de métaux choisis dans le groupe constitué par le cuivre, le zinc, le vanadium, le chrome, le manganèse, le

10 fer, le cobalt, le nickel, le rhodium, le palladium, le platine et le molybdène, en présence de composés organiques.

2 - Procédé pour éliminer les oxydes d'azote de gaz d'échappement selon la revendication 1, caractérisé par

15 le fait que le catalyseur de zéolite est une zéolite ayant un rapport silice/alumine de 5 ou plus.

3 - Procédé pour éliminer les oxydes d'azote de gaz d'échappement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le catalyseur de zéolite est

20 l'un parmi les zéolites de type Y, les zéolites de type L, les zéolites de type à cristaux mixtes offrétite-érionite, les zéolites de type ferriérite, les zéolites de type mordénite, les zéolites de type clinoptilolite, et les zéolites de type ZSM-5.

25 4 - Procédé pour éliminer les oxydes d'azote de gaz d'échappement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les composés organiques sont des hydrocarbures, des alcools, des cétones ou des éthers.